

半導体中転位の光学的・電氣的性質

研究代表者名

東京大学・生産技術研究所・枝川圭一

研究分担者名

東京大学・生産技術研究所・上村祥史、
東京大学・工学系研究科・横山卓史、竹中利枝、巽研二郎

1. はじめに

半導体中の転位はリーク電流や不純物偏析などデバイス特性を劣化させる主体であるとして産業的には好ましくない存在であり、極力その密度を抑える方向で研究が進められている。一方、転位芯に沿ってバンドギャップ中に局在準位が形成されたり、キャリアが転位芯に捕獲されるなど、転位それ自体が持つ電氣的な特性についても以前から着目されていた。これまで半導体中転位の電氣的性質に関しては、grown-in 転位についての研究が主に行われてきたが、本研究のように変形によって導入されたフレッシュな転位についてはほとんど調べられていない。

本研究は半導体中の転位がそれ自体で持つイントリンシックな電氣的性質について明らかにすることを目的とし、半導体単結晶に塑性変形によって転位を導入し、その光学的・電氣的な性質を光吸収測定およびコンダクティブ AFM 法により測定した。

2. 研究経過

本年度は n 型 GaN および GaP 単結晶を試料として以下の手順で研究をおこなった。

i) 転位・金属細線の導入

東北大金属材料研究所の高温圧縮試験装置を用いて、破壊が起こらないよう高温で圧縮変形することで試料中に転位を導入した。この変形後の試料の一部を切り出して薄膜化し、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察して導入された転位組織を調べた。

ii) 光吸収測定

分光光度計を用いて、試料の各面から種々の波長の光を入射し、その透過率を測定した。

iii) コンダクティブ AFM 観察

コンダクティブ AFM とは、導電性の微小な針を試料表面に接触させ、針と試料との間に電位差を与えて流れる電流を測定しながら表面をスキャンすることで導電性のマッピングを行なう手法である。走査型プローブ顕微鏡(JSPM-4200)に導電性ダイヤモンドコート Si カンチレバーを装着してコンダクティブ AFM 観察をおこない、試料各表面の電気伝導度をマッピングした。

3. 研究成果

図 1 に、変形した GaN の光吸収係数を種々の変形量について示す。吸収係数のカーブは変形量が大きくなるほど変化率が緩やかになり、かつ、低エネルギー側へシフトしている。一般に半導体中の転位はバンドギャップ中に局在バンドを形成する。局在バンドの下端がフェルミエネルギーより低エネルギー側に位置する場合、局在バンドはフリーキャリアを捕獲し転位は負に荷電し、転位の周囲には電場が形成される。実際、GaN 中転位が帯電していることは電子線ホログラフィ実験で確認されている。この図の吸収係数カーブの形状は転位周りの電場によって電子の状態遷移確率が增大する効果(Franz-Keldysh 効果)を考慮したモデルでよく説明できる。図中に示したこのモデルによる計算値と実験結果はよく一致している。

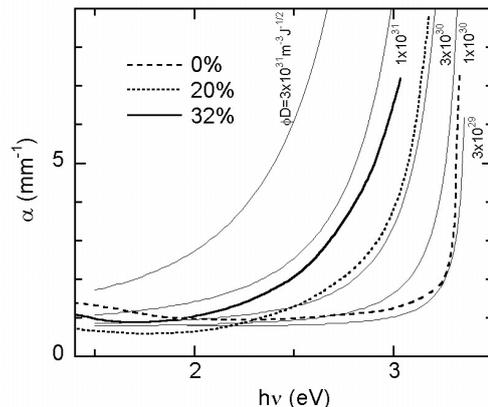


図 1: 変形した GaN の光吸収端近傍の吸収係数

転位によって形成された局在バンドが部分的にしか占有されていないとき、局在バンドにある電子は転位に沿った一次元方向にのみ動くことができるため、電気伝導に寄与することができ、転位は高伝導を示すと考えられる。図2に、5%変形した GaN 単結晶の c 軸に垂直な表面のコンダクティブ AFM 観察の結果を示す。表面には周囲よりも電気伝導度の高い導電性のスポットが多数みられる。このスポットの面密度は TEM 観察で得られた転位密度と同程度であり、変形量が大きいほど高くなる傾向が見られた。また、導電性スポットはすべり帯の方向に並んで観察されることが多いことから、転位と関連があることが強く示唆される。未変形試料や変形試料の c 軸に平行な側面においても導電性スポットは観察されたがその密度は低く、これは結晶成長時に導入された転位に関連するものと考えられる。

一方、変形した GaP 結晶には伝導度の低い領域が形成されていることが観察された。転位の局在バンドが捕獲されたキャリアで満たされると電気伝導に寄与しなくなり、帯電した転位のクーロン力によって周囲の伝導バンドを湾曲させることでキャリアを枯渇させたものではないかと考えられる。

4. まとめ

塑性変形によって転位を導入した n 型の GaN および GaP 単結晶の光学的・電気的性質を光吸収測定とコンダクティブ AFM によって調べた。GaN においては光吸収端近傍の吸収係数が転位の導入に起因して変化した。また、導電性のスポットが変形した GaN の表面に出現した。GaP の表面には変形により伝導度の低い領域が形成された。これらの結果は、変形によって導入された転位に局在するバンドが形成されたことにより、転位の帯電、転位芯に沿った電気伝導、転位周辺の電場およびキャリア枯渇領域が形成されたことによると考えられる。以上の研究により、n 型の GaN および GaP 中の転位が電気的に活性であり、バルクとは異なる電気的性質を持つことを示した。

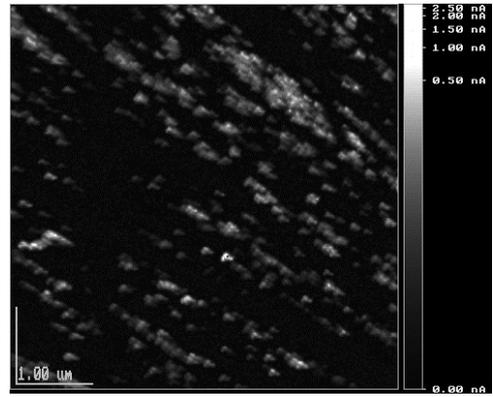


図 2: 5%変形した GaN 表面のコンダクティブ AFM 像。c 軸に垂直な面。

垂直ブリッジマン法により成長した機能性酸化物単結晶の 結晶欠陥および機械的強度評価

研究代表者名

信州大学・工学部・番場教子

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・太子敏則、大野裕、米永一郎

1. はじめに

ニオブ酸リチウム(LN)は大型結晶の成長に優れた融液からの引き上げ(CZ)法によって作製されているが、当研究グループでは安価で高品質な結晶成長が可能な垂直ブリッジマン(VB)法による結晶成長を試みている。VB法は成長条件が確立すれば低コストで量産化が可能になる方法である。最近、VB法により直径2インチのLN単結晶成長に成功しているが、融液を全て固化させるVB法では、一致溶融組成の原料でない場合には最終固化部に発生する異相が原因となり多結晶化やクラックの発生、また結晶方位によって特有の欠陥が生じるなどの問題がある。そこで本研究では、一致溶融組成と言われている $\text{Li}_2\text{O}=48.6\text{mol}\%$ とそれよりもLiが少ない $48.4\text{mol}\%$ の原料を用い、VB法にて単結晶を成長させ、一致溶融組成の確認と結晶の品質および欠陥評価を行うことを目的とした。

2. 研究経過

信州大学にて、種子結晶にCZ法で $\text{Li}_2\text{O}=48.6\text{mol}\%$ の融液から成長させたZ方位のLN単結晶を用い、A: $\text{Li}_2\text{O}=48.6\text{mol}\%$ 、B: $48.4\text{mol}\%$ の原料からVB法でLN単結晶成長を試みた。その後、A、B結晶の種子/成長結晶界面近傍の様子を貴研究所のX線トポグラフによって観察した。また界面近傍の組成を明らかにするためDSC測定によりキュリー点を求め、B. Guenaisらの結果²⁾を用い、組成を決定した。

3. 研究成果

種子結晶と同じ $\text{Li}_2\text{O}=48.6\text{mol}\%$ の原料から成長させた結晶Aでは最終固化部に異相(Li_3NbO_4)が析出した。一方、 $0.2\text{mol}\%$ Nbリッチにした結晶Bでは、異相の析出はなく最終固化部まで単結晶となった。このことからLNの厳密な一致溶融組成はCZ法で言われている $\text{Li}_2\text{O}=48.6\text{mol}\%$ ではなく、 $\text{Li}_2\text{O}=48.4\text{mol}\%$ により近いと考えられる。この2本の結晶の種子/成長結晶界面をX線トポグラフで分析した。図1は結晶BのX線トポグラフである。矢印は外観から推測された界面位置であり、それよりも下部が種子結晶、上部が成長結晶となる。幅約3mmのコントラストの異なる部位が確認された。また結晶Bでは、種子側と成長結晶側で3°Cのキュリー点の差が生じた。この温度差は約 $0.07\text{mol}\%$ の Li_2O の濃度差に相当する。一方、結晶AではX線トポグラフで界面は観察されず、種子側、成長結晶側のキュリー点が一致し、組成ずれは見られなかった。よって、結晶BのX線トポグラフで確認された界面は格子歪みが原因であると考えられる。この歪みに起因して転位などの欠陥が形成され、結晶品質を低下させる可能性があることから、原料を全て固化させるVB法で欠陥の少ない均一な単結晶を得るためには原料を一致溶融組成にすることに加え、種子結晶と原料の組成を一致させることも重要であることが明らかになった。今後は方位の異なる結晶でも同様に界面が発生するのか、また後処理をすることで界面に確認できた歪み欠陥を緩和・解消することが可能なのかも含め、さらに詳細に調査をする必要がある。

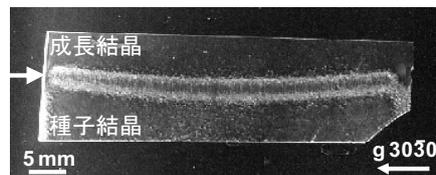


図1 結晶Bの種子/成長結晶界面のX線トポグラフ

4. まとめ

今回の結果から、一致溶融組成はこれまで言われていた $\text{Li}_2\text{O}=48.6\text{mol}\%$ ではなく、 $48.4\text{mol}\%$ 付近であることがわかった。また種子結晶と成長結晶に組成ずれがある場合、成長界面を境にキュリー点に差が現れるとともに、格子歪みが原因と考えられる界面がX線トポグラフで確認できた。VB法で欠陥の少ない均一な単結晶を得るためには種子/成長結晶界面に組成ずれを生じない一致溶融組成を明らかにしなければならない。

参考文献

- 1) J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso, P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1846.
- 2) B. Guenais, M. Baudet, M. Minier, M. Lecun, Mat. Res. Bull., 16 (1981) 643.

高エネルギーX線回折法その場計測による酸化物結晶成長のための 精密状態図作成に関する研究

学習院大学 理学部 渡邊匡人

学習院大学 理学部 水野章敏、学習院大学 自然科学研究科博士前期課程 小山千尋、岡寛之
東北大学 金属材料研究所 志村玲子、宇田聡

1. はじめに

光技術の進歩により、レーザー発信用結晶やレーザー波長変換用非線形光学結晶の用途は益々拡大している。このため、光学デバイス用材料としての酸化物単結晶の育成技術を革新し、結晶の高品質化および新規材料の探索が必要とされている。酸化物単結晶の育成では、成長開始時の液相状態が複雑であり、物性が時々刻々と変化することが制御を困難にしている。また、酸化物結晶は多成分系であり、非平衡相を含め結晶構造が組成と温度によって敏感に変化するため、この液相状態での変動を制御することが結晶成長制御にとって重要である。特に、最近結晶組成が光学特性に大きく影響している明らかとなり、結晶育成条件と結晶組成の関係を詳細にしなければならなくなっている。このため、高品質結晶成長のための精密な状態図が必要とされている。そこで、これまでの共同研究において無容器浮遊技術と高エネルギーX線回折法を用いて、酸化物融液の詳細な構造解析とガラス状態の構造解析の手法を確立し、過冷却融液と結晶構造の関係を議論してきた。この研究を進展させ、酸化物融液からの結晶成長において、無容器浮遊法を用いて融液の組成と過冷却度を変化しながら結晶化のその場観察 X 線回折をおこない、結晶化の初相と冷却後の相変化を直接観察することを試みた。また、この無容器状態で、電場印加もおこない電場による自由エネルギー変化が構造に及ぼす影響についても調べた。

2. 研究経過

$Y_2O_3-Al_2O_3$ 系の状態図において、3:5 でガーネット構造の $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)、1:1 でペロブスカイト構造の $YAlO_3$ (YAP) および 2:1 で $Y_4Al_2O_9$ の化合物を形成する。YAG は YAG 組成の融液から結晶化するため、液相での組成変化がなければ YAG のみが析出するはずである。しかし、YAG 組成の融液から結晶化する場合、過冷却度 ΔT に依存して YAG 相と YAP 相が析出することが報告されている。これは、平衡状態図には現れない YAG 組成において準安定相となる YAP が過冷却領域に入り込んできているため、過冷却度により異なった相が現れると考えられる。しかし、これまでの報告では過冷却度と現れる結晶相の相関が、報告者によって一致していない。これは、これまでの研究は容器中での凝固実験のため、結晶化条件がそろっていないためと考えられる。そこで、無容器浮遊法を用いて安定な過冷却状態を達成し、結晶化条件を揃えて YAG 組成からの相選択過程を調べた。 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 単結晶から切出した試料をガス浮遊法で浮遊し、 CO_2 レーザーで融解し直径 2mm の液滴を形成し、レーザー出力を下げて冷却・凝固させた。放射温度計(5.14 μm)により試料温度を測定し過冷却度を決定し、粉末 X 線回折法より凝固相の結晶構造を同定した。さらに、高エネルギーX線 (113KeV) と I.I+CCD により凝固時の構造変化をその場観察した。また、同時に高速度カメラ(1000fps)で、固液界面形状と移動速度を観察した。

また、このような相選択は、自由エネルギーの関係により決まるため温度によって決定されると考えられる。しかし、結晶成長においては物質移動を伴うため、固液界面でのイオン偏析により組成が変動生じ、別の相が現れることも考えられる。そこで、このため、宇田研究室でおこなっている電場印加で平衡条件をずらすことができれば、温度に対してだけでなく相選択現象を観察できるはずである。そこで、ガス浮遊した状態で電場印加できるガスノズルと電極を作成し、電場印加しながら無容器凝固実験できる装置を作成した。はじめに、これまで宇田研究室で μ 引き下げ法で実験をおこない、電場印加効果があきらかとなっている $LiNbO_4$ (LN) を試料とし、電場印加しながら熔融凝固実験をおこなった。印加電場は、直流定電圧電源を用い Cu 製の電極をノズル周りに設置し 0V~500V で融解時から印加した。凝固試料を、実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)等で組織の観察をおこなった。

3. 研究成果

過冷却度 ΔT を 0~1000K の範囲で変化させて、析出した結晶相を X 線回折で同定した。 $\Delta T=580K$ 以下の過冷却では融液は凝固せず、 $\Delta T=580\sim 880K$ において YAG と YAP の両方が析出した。 $\Delta T=1000K$ 程度では YAG のみが析出した。また結晶を接触させることで意図的に核形成させた場合には、 ΔT に関係なく YAG のみが析出した。また、高速度カメラによる固液界面の観察の結果、 $\Delta T=1000$ では融液表面が固化し、そこから結晶が成長することがわかった。この結果から、YAG の凝固時の相選択の過冷却度依存性は、核形

成プロセスが支配していると考えられる。この核形成プロセスを調べるため、高エネルギーX線回折で凝固時のその場観察した結果、 $\Delta T=580\sim 880\text{K}$ においてYAPが析出し、その後YAGに転移することがわかった(図1)。つまり、過冷却融液状態では融液構造に近い、YAPが自発的に形成しやすいため、YAP相が初相として現れるが、温度が低下するにつれて熱的に安定なYAG構造へ変化すると考えられる。また、何らかの原因で不均一核形成が生じた場合は、結晶として安定なYAG結晶が成長すると考えられる。

一方、電場印加しながら凝固させたLNについては、リカレンスの始まる温度と温度の最高到達点は電場の有無によっては変化が見られず、電場により平衡条件を変化させることができていないと考えられる。しかし、温度測定を放射温度計でおこなっているため、電場の有無による差が小さすぎた可能性はある。また、電場を印加した試料は多結晶体となっている。この試料を詳細に観察すると、電場を与えた試料は電場を与えなかった試料に比べて、球形試料内での粒子界面の頻度が少ない(図2)。つまり、電場印加により大きな過冷却度ついているにもかかわらず核形成頻度が減少し、小数の核から結晶が成長し粒界が大きくなったと考えられる。一方、電場印加なしの場合は、大きな過冷却度がついているため核形成頻度が大きく、様々な場所で核が発生し粒界の小さな結晶となったと考えられる。これは、タンパク質結晶の場合において、直流電場を与えた際に核形成が抑制されているのと同様な現象と考えられる。電場印加により核形成頻度が制御できるのであれば、今後YAG-YAPの相選択に適応し相選択条件を変化させることへ適応し、その現象を検証していく。さらに、他の系において準安定相が機能を持つような結晶について、電場印加と過冷却状態を利用した結晶成長法への適応も検討していく。

4. まとめ

YAGの凝固時における相選択メカニズムを解明するため、ガス浮遊法を用いて過冷却度と核形成プロセスを制御した凝固実験をおこなった。この結果より、YAG融液からの凝固における相選択は、過冷却度に依存するのではなく核形成プロセスが支配していることを明らかとした。また、電場印加しながら凝固させたLNについては、電場により平衡条件を変化させることができなかったと考えられる。しかし、電場印加の有無で結晶粒径の大きさが異なっており、電場印加により核形成頻度が変化していると考えられる結果が得られた。もし、電場印加で核形成頻度が制御できるのであれば、YAG-YAPの相選択に適応しその現象を検証していく。さらに、他の系において準安定相が機能を持つような結晶について、電場印加と過冷却状態を利用した結晶成長法への適応も今後検討していく。

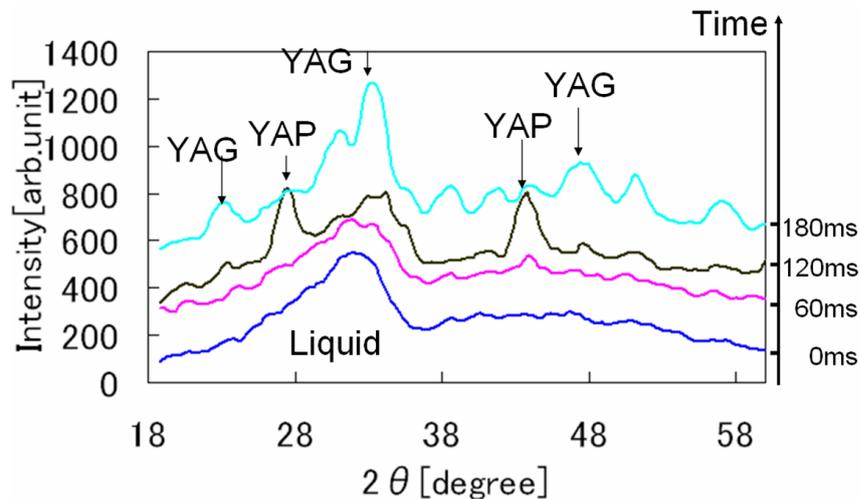


図1. ガスジェット浮遊したYAG融液を結晶化させたときのX線回折パターンの時間変化。

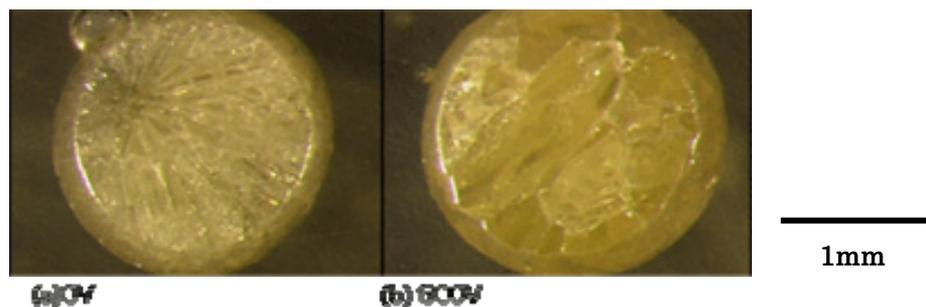


図2. 電場印加ガスジェット浮遊法で結晶化したLN。
(a) 電場印加なし, (b)500Vの電圧で電場を印加した場合

動的電場・磁場を用いた対流高精度制御半導体結晶成長法の創製

九州大・応力研 柿本浩一、陳 雪江、東北大・金研 宇田 聡

1. はじめに

動的電場・磁場を用いた結晶育成法は、新規機能材料の結晶育成に有効であり現在多用されている。最近注目を浴びている成長方法に、高周波電源加熱によるAlNの結晶育成方法がある。本共同研究では、20KHzの高周波電源による加熱方法を用いたAlNバルク単結晶の昇華法による結晶成長炉の、電磁場分布、温度分布、応力分布、成長速度分布等に関して総合伝熱解析モデルを開発し検討した。

2. 研究経過

図1に示すような炉内の構造物の配置に対して、まず20KHzの動的電場磁場である高周波電力をコイルに印加した場合の電場磁場の分布を求め、次に、坩堝内における発熱分布を求めた結果を図1に示す。さらに、炉内の温度差により結晶成長の駆動力を求めめるために、結晶育成炉内の温度分布を求めた。その結果を図2に示す。これを元に計算した結晶成長速度の圧力依存性の結果を図3に示す。最後に、結晶中の温度分布から求めた結晶成長界面の時間依存性の計算結果を図4に示す。

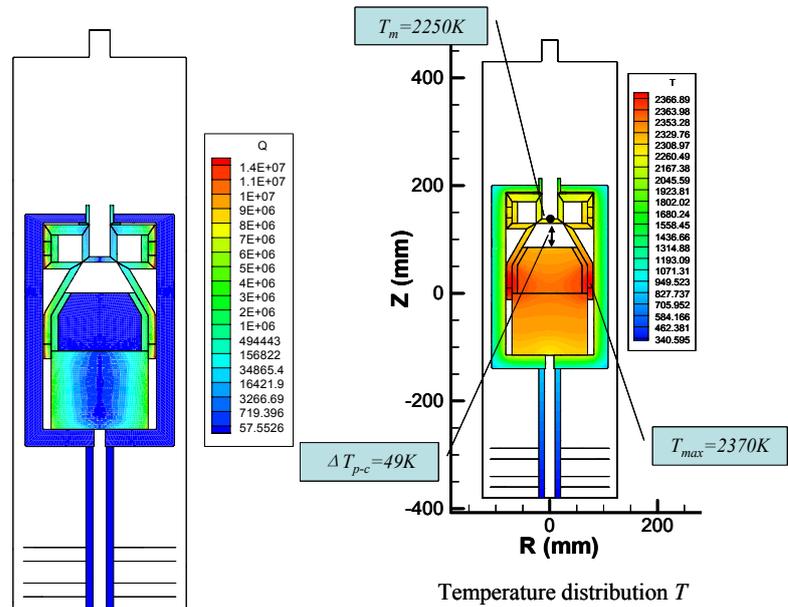


図1 育成炉内の発熱分布と温度分布

3. 研究成果

図1の右図に示した温度分布の計算結果から、SiCの場合と同様に、コイルと坩堝の相対位置の変化により、炉内における最高温度の位置を確定し、育成する結晶の長さを決定するパラメータの最適化を行った。その結果、この炉における成長速度は、約0.04mm/hであることがわかった。また、コイルと坩堝の相対位置を変化させることにより、成長速度を変化させることが可能であることも示した。

さらに、ここで得られた温度分布を用いて行った結晶中の応力分布の解析結果から、結晶中の応力は結晶の端に極在し、この値を減少させるためにはコイルと結晶の位置を調整し、これにより結晶中の温度勾配を最適化することにより応力の提言を行うことが可能であることを明らかにした。

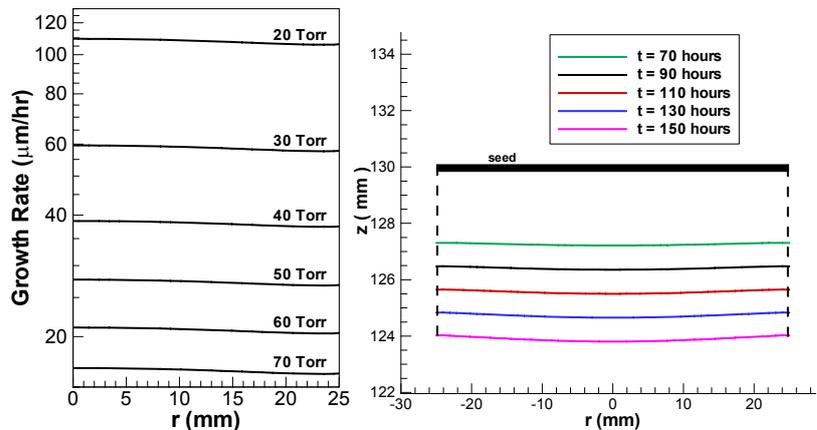


図2 育成成長速度の気相圧力分布と界面形状の時間依存性

4. まとめ

本研究では、20KHzの動的電場・磁場をコイルに印加した場合の高周波加熱炉内の温度分布、成長速度、結晶内の応力分布を定量的に予測することが可能な、総合伝熱解析モデルを構築した。これを用いて結晶育成炉の解析を行ったところ、成長速度は、約0.04mm/hであることがわかった。

MOVPE 成長 InN 薄膜の高品質化に関する研究

研究代表者名

福井大学・大学院工学研究科・山本 暁 勇

研究分担者名

福井大学・大学院工学研究科博士後期課程・杉田 憲 一
東北大学・金属材料研究所・松岡 隆 志、東北大学・金属材料研究所・劉 玉 懷

1. はじめに

赤外光デバイスや超高速電子デバイスなどへの応用が期待されるInNの高品質薄膜成長技術の重要性が増している。本共同研究では、MOVPE法によるInNの高品質薄膜結晶の成長技術を確立するため、MOVPE成長InNの結晶性、電気的・光学的特性の成長条件依存性を明確にすることによって、高品質化を阻害する要因の明確化とその対策について明らかにすることを目的とする。

2. 研究経過

本年度は、共同研究の初年度として、MOVPE 成長 InN の結晶性、電気的・光学的特性の成長温度依存性を明確にすることによって、高品質化の阻害要因を抽出することとした。

4. 研究成果

TMI と NH₃ を原料とした常圧 MOVPE 成長によって成長した InN について、結晶学的特性、電気的・光学的特性の成長温度依存性を調べた。その結果、以下の事実を確認した。

- 1) 図1に示すように、MOVPE 成長 InN の結晶性は膜厚の増加、すなわち、成長時間の増大とともに低下する。このことから、何らかの劣化現象が存在している。
- 2) 図2に示すように、評価パラメータによって最適成長温度が異なっている。X線ロックインカーブ半値幅 tilt からみた最適成長温度は550°C、残留キャリア濃度からみた最適温度は600°Cである。PL ピークエネルギー、ラマン半値幅からみた最適温度が最も高く620°Cである。
- 3) 図3に示すように650°C程度の高温で成長した InN 膜では基板界面近傍に多孔質層が形成され、その厚さは図4に示すように成長時間の増大とともに増加する。
- 4) 図5に示すように、成長膜の a 軸長と c 軸長は成長温度の低下とともに小さくなる。このことから、低温で成長した InN 膜では N 空孔密度が高く、成長温度の上昇とともに成長膜は化学量論的組成に近づくと考えられる。

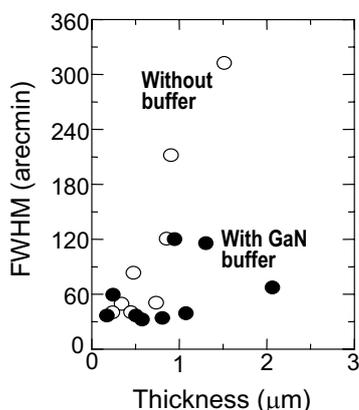


図1. (0002)X線ロックインカーブ半値幅のInN膜厚依存性。膜厚は成長時間によって変化させた。成長温度は600°Cである。

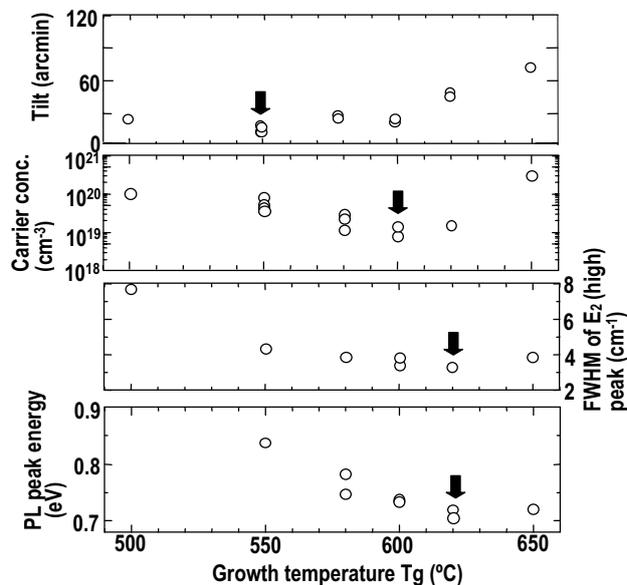


図2. Tilt, 残留キャリア濃度, Raman E₂(high)ピーク半値幅, PLピークエネルギーの成長温度依存性。矢印は各パラメータからみた最適温度を示す。

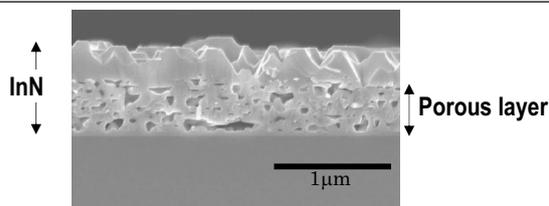


図3. 650°Cで1時間成長させたInN膜の断面SEM写真

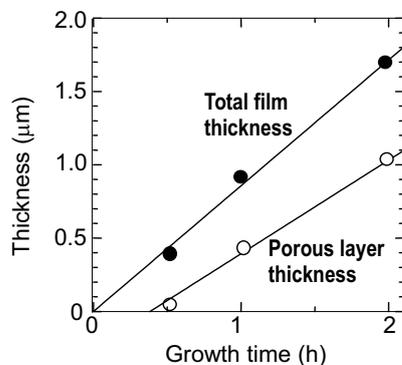


図4. 多孔質層厚、全膜厚の成長時間依存性

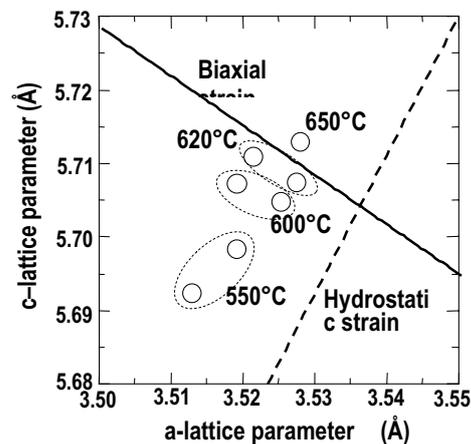


図5. 異なる成長温度で成長させたInN膜のa軸長およびc軸長。参考のために、静水圧応力下、二軸応力下でのa軸長、c軸長の変化も示した。

以上の結果を総合して、MOVPE法によるInNの諸特性と成長条件との関係をまとめると以下のようになる。成長するInN膜の品質としては、成長温度620°Cまでは成長温度の上昇とともに向上する。これはPLピークエネルギー、ラマン半値幅、a軸・c軸長のデータが示す事実であり、NH₃の分解率が增大することによる活性窒素の増大の効果である。一方、成長したInN膜はNH₃中の高温に曝されることにより劣化する。この劣化は、X線ロックアップカーブ半値幅が示すように、550°C以上で起こっている。劣化には、NH₃の分解によって発生した活性水素が関与していると考えられ、特に、InNのN面側に深刻な損傷を与える。この劣化は残留キャリアの増大をもたらしており、残留キャリア濃度からみて最適成長温度が600°Cとなっている。この原因は、活性窒素の増大によるN空孔の低減（高品質化）と劣化によるN空孔の増大とがバランスするのが600°C付近であることによる。

以上示したように、NH₃をN源とするInNのMOVPE成長において、成長温度を変化させた場合のInNの成長挙動はNH₃の分解率の変化と成長したInNの劣化の双方を考慮することにより説明できる。さらに、InNの高品質化のためは、成長したInNの劣化がほとんど起こらない550°C程度の低温で成長を行う必要があることがわかった。したがって、今後の課題であるMOVPE法による高品質InN膜の実現には、550°C程度でNH₃の分解効率を大幅に増大できる技術を開発することが不可欠であるといえる。

4. まとめ

NH₃をN源とするInNのMOVPE成長ではNH₃の分解率の変化と成長したInNの劣化現象を考慮することにより、成長膜の特性変化が説明できる。高品質InN膜の実現には、成長したInNの劣化がほとんど起こらない550°C程度の低温で成長を行う必要がある。したがって、今後の課題は、550°C程度でNH₃の分解効率を大幅に増大できる技術を開発することである。

研究課題名

ホウ酸系非線形光学結晶の育成溶液組成の検討と化学量論比欠陥に関する研究

研究代表者名

大阪大学・大学院工学研究科・森勇介

研究分担者名

大阪大学・大学院工学研究科・吉村政志

大阪大学・大学院工学研究科・河村貴宏

大阪大学・大学院工学研究科・清水庸平

東北大学・金属材料研究所・宇田聡

東北大学・金属材料研究所・小泉晴比古

1. はじめに

非線形光学結晶を用いた紫外レーザー光源は、次世代半導体開発に必要なマスク欠陥検査、プリント基板の微細加工など、半導体産業を中心に用途が拡がりつつある。レーザー光源システム全体の寿命や出力は紫外光を発生させる非線形光学結晶の表面または内部に生じるレーザー損傷によって制限されており、光学素子の更なる損傷耐性向上が求められている。大阪大学では、紫外光発生に適したホウ酸系非線形光学結晶であるCsLiB₆O₁₀ (CLBO)、CsB₃O₅ (CBO)を開発し、これまでに世界最高出力の紫外光を発生してきた。最近、これらのホウ酸結晶内部に含まれる光散乱源や水不純物などが育成溶液組成（セルフフラックス溶液組成）によって異なることが明らかになってきており、結晶の品質向上に向けて不定比性を評価しながら溶液組成を探索することが不可欠となってきた。

本研究では、CLBOの育成溶液組成の検討と結晶欠陥の評価を行い、さらに結晶溶液中で生成する異相クラスタの制御に着手する予定である。また、マイクロPD育成装置を用いて、新しいホウ酸系化合物の融液成長を試み、新規化合物の探索も行う。

2. 研究経過

CLBOの高品質化を目的として、最適な育成溶液組成について検討を行った。従来は出発原料に炭酸セシウム (Cs₂CO₃)、炭酸リチウム (Li₂CO₃)、酸化ホウ素 (B₂O₃) の割合が (Cs₂CO₃:Li₂CO₃:B₂O₃=1:1:5.5) のB-poor組成溶液を用いて育成を行ってきたが、本研究ではCs-rich組成(1.1:1:6)、Cs・B-rich組成(1.1:0.9:6)およびB-rich組成(1:1:6.5)の各フラックス溶液組成に加えて、Stoichiometric組成(1:1:6)から結晶育成を行った。それぞれの結晶について赤外透過スペクトル (FT-IR) 測定を用いて結晶内に含まれる水不純物量の評価、また高繰り返しパルスレーザーを用いてレーザー損傷耐性の評価を行い、育成溶液組成が結晶性に及ぼす影響について検討を行った。

また、マイクロPD育成装置を用いて新しいホウ酸系化合物の融液成長を試みる前段階として、CLBO結晶育成を行った。

3. 研究成果

異なる育成溶液組成から得られた結晶についてFT-IR測定を行った結果をFig. 1に示す。水不純物による吸収スペクトルは対称振動モード、非対称振動モードがそれぞれ約3400、3600cm⁻¹付近に現れることが報告されており、これらの位置の透過率を比較することで相対的に結晶内の水不純物量を評価した。この結果から、育成溶液組成によって水不純物量が異なることが分かった。したがって、溶液組成は結晶性に影響していると考えられる。また、Stoichiometric組成結晶の透過率が他の結晶に比べて比較的高いことから、Stoichiometric組成原料からの育成が結晶の高品質化に有効であることが期待される。Stoichiometric組成からの育成については今後詳細に検討を行う予定である。

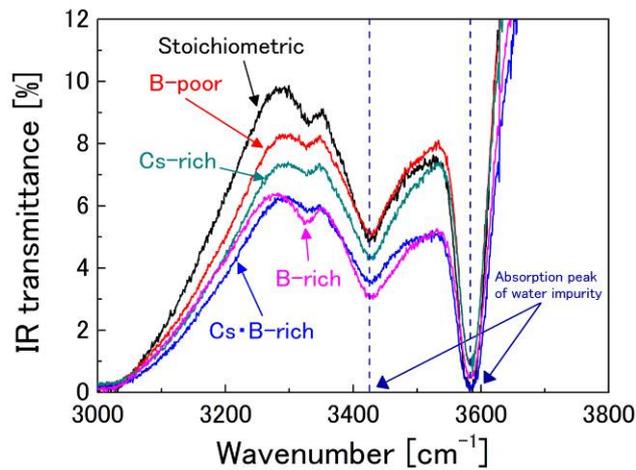


Fig. 1 異なる溶液組成から得られた CLBO 結晶の赤外透過率

マイクロ PD 法を用いて CLBO 結晶育成を行ったところ、最初は測定データについて再現性が得られなかった。その理由として、育成中の温度勾配が約 $100^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ と非常に大きいため結晶性の良い単結晶を得られなかったということが考えられた。そこでマイクロ PD 装置の下部ヒーターを使用して温度勾配を出来るだけ緩やかにした状態で再度育成を行ったところ、再現性について改善が見られた。今後さらに温度勾配や結晶の成長速度等の条件を最適化することでデータの精度・再現性を向上させていく予定である。

4. まとめ

CLBO 結晶の育成溶液組成の検討と結晶欠陥の評価を行った。FT-IR 測定を用いて水不純物の吸収ピークの透過率を比較した結果から、育成溶液組成によって結晶中の水不純物量が異なることが分かった。したがって、育成溶液組成が結晶性に影響していると考えられる。また、Stoichiometric 組成原料から得られた結晶は他の組成原料から得られた結晶と比べて比較的水不純物量が少ないことから、Stoichiometric 組成原料からの育成が高品質化に有効であることが期待される。

マイクロ PD 装置を用いて新規ホウ酸系化合物の融液成長を試みる前段階として、CLBO 結晶育成を行った。最初は測定結果の再現性が得られなかったが、育成時の温度勾配を緩やかにすることで改善が見られた。